

\*EPUDOC, EPD

PN - JP61056209 A 19860320  
 PNFP - JP61039372 B B 19860903  
 OPD - 1984-08-27  
 PA - (A)  
 NAT RES INST METALS  
 IN - (A)  
 UDA MASAHIRO; ONO SATORU  
 TI - (A)  
 PRODUCTION OF ULTRAFINE NOBLE METAL PARTICLE  
 AB - (A)  
 PURPOSE: To produce easily ultrafine noble metal particles with high efficiency and nonpolluting means by melting the noble metal (alloy) selected from the groups I b, VIIa and VIII of periodic table by a hot plasma flame in a nitrogen- contg. atmosphere. CONSTITUTION: The hot plasma flame<sup>2</sup> is generated by a torch<sup>2</sup> for generating the hot plasma to heat and melt the noble metal sample<sup>4</sup> in a hermetic vessel<sup>1</sup> in which a gaseous atmosphere of gaseous nitrogen or gaseous mixture composed of the gaseous nitrogen and inert gas or further the gas mixed with hydrogen is maintained. The sample<sup>4</sup> is the noble metal (alloy) such as Ag, Au, Re, Ru, Rh, Pd, Os, Ir or Pt belonging to the above-mentioned groups of the periodic table and the molten sample<sup>4</sup> is forcibly evaporated by the activated nitrogen in the flame<sup>3</sup> by which the ultrafine noble metal particles are generated. Such ultrafine particles are sucked together with the atmosphere gas with a sucker<sup>6</sup> and is captured by a capturing device<sup>9</sup> after cooling in a cooler<sup>7</sup>.

FI - B22F9/14; B22F9/14&Z  
 FT - 4K017/AA03; 4K017/AA04; 4K017/BA02; 4K017/BA10; 4K017/BB02; 4K017/BB18; 4K017/CA01; 4K017/CA07; 4K017/CA08; 4K017/EF02; 4K017/FA01; 4K017/FA03  
 IC - (A)  
 B22F9/14  
 ICAI - (A B)  
 B22F9/14  
 ICCI - (A B)  
 B22F9/02  
 AP - JP19840176548 19840827  
 PR - JP19840176548 19840827  
 FAMN - 16015506  
 PD - 1986-03-20

© JIPPI (Thomson)

AN - 1986-116011 [18]  
 OPD - 1984-08-27  
 PD - 1986-03-20  
 AP - JP19840176548 19840827  
 PA - (KAGG ) KAGAKU GIJUTSU-CHO KINZ  
 CPY - KAGG  
 IN - ONO S; UDA M  
 TI - Mfg. finely powdered noble metal - using thermal plasma generated in nitrogen or nitrogen and inert gas  
 AB - The atmos. comprises nitrogen gas, mixed gas of nitrogen gas and inert gas, or these gases hydrogen. Thermal plasma is generated in this atmos. The noble metal is selected from Gp Ib, VIIa, or VIII and is melted by the thermal plasma flame so that a very fine powder of noble metal is obtd.  
 - USE/ADVANTAGE :  
 Useful for catalysis and electrical conductor. The noble metal powder of max<sup>1</sup> micron dia. is obtd. The generation of harmful secondary products is prevented. The mfg. apparatus and process is simple and its operation is easy. In an example the noble metal is Ag, Au, Re, Ru, Rh, Os, Ir, or Pt etc. (alloy) g. of fine Ag powder is performed in the atmos of 30%N and 70%Ar. The max. grain size is about 0.5 micron and average size is about 0.1 micron. The thermal plasma is generated using D.C. arc plasma (current: 40A, voltage: 30-40V). The pressure of atmos. is 1 atmos.  
 PN - JP61056209 A 19860320 DW198618

JP61039372B      B 19860903 DW198639

NC - 1  
IW - MANUFACTURE FINE POWDER NOBLE METAL THERMAL PLASMA GENERATE NITROGEN INERT GAS  
IC - B22F9/14  
MC - M22-H01  
DC - M22  
- P53

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)3月20日

B 22 F 9/14

7518-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 貴金属超微粒子の製造法

⑯ 特 願 昭59-176548

⑰ 出 願 昭59(1984)8月27日

⑱ 発 明 者 宇 田 雅 広 東京都目黒区東山2-15, 3-406

⑲ 発 明 者 大 野 悟 清瀬市中清戸1-454-141-1-302

⑳ 出 願 人 科学技術庁金属材料技術研究所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

貴金属超微粒子の製造法

## 2. 特許請求の範囲

塩素ガスまたは塩素ガスと不活性ガスの混合ガスあるいは<sup>これらのガスに水を混合したガス</sup>塩素ガスと水素の混合ガスからなる雰囲気中で熱プラズマを発生させ、該熱プラズマフレームにより周期表Ⅰb族、Ⅱa族及びⅢ族から選ばれた貴金属またはその合金を溶解することを特徴とする貴金属超微粒子の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は粒径1 $\mu$ m以下の貴金属超微粒子の製造法に関する。更に詳しくは、触媒材料や導電材料として広く利用される周期表におけるⅠb族に属するAg、Au、Ⅱa族に属するBe、Ⅲ族に属するRu、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等の貴金属またはその合金の超微粒子を製造する方法に関する。

## 従来技術

従来の貴金属超微粒子の製造法としては、貴金属塩を水溶液中で液相還元し、該貴金属を超微粒子として沈殿させ、沈殿を濾過、洗浄、乾燥する方法が行われている。

この方法は製造工程が極めて煩雑であるばかりでなく、塩素等の有害な物質を含む多量の廃液を生じ、また薬品による超微粒子の汚染を完全に除去することが極めて困難であるなどの欠点があった。

## 発明の目的


本発明は従来法の欠点をなくすべくなされたものであり、その目的は簡易な設備により、無公害的手段によつて高純度の貴金属またはその合金の超微粒子を極めて高能率にかつ容易に製造する方法を提供することにある。

## 発明の構成

本発明者らは、前記目的を達成すべく研究の結果、塩素ガスまたは塩素ガスと不活性ガスの混合ガスあるいは<sup>これらのガスに水を混合したガス</sup>塩素ガスと水素の混合ガスか

らなる雰囲気中で熱プラズマを発生させ、該熱プラズマフレームにより周期表Ⅰb族、Ⅷa族及びⅧ族から選ばれた貴金属またはその合金（以下貴金属と総称する。）を溶解すると該金属の超微粒子化が生ずることを知見し、この知見に基づいて本発明を完成した。

この貴金属超微粒子の生成機構の詳細は明らかではないが、大略次のように考えられる。

熱プラズマ（大略10,000 K以上）の高温度においては、窒素ガスの大部分は解離し、窒素原子あるいは窒素イオンの状態となり、通常の金属の溶解温度（約3000℃以下）における窒素（分子状窒素）に比べて著しく反応性の高い活性化状態にある。この活性化した窒素を含む熱プラズマにより金属を溶解した場合、例えば本発明者らが発明した特開昭57-16602号（特開昭59-57904号）活性化した窒素と溶解金属間に極めて活発な反応（溶解金属界面における再結合や溶解金属中への溶解など）が生ずる。しかし、該金属が貴金属の場合、上記界

-3-

本発明における雰囲気ガスの圧力は、熱プラズマが安定に発生しうる圧力であればよく、通常その圧力の下限は約50 Torr程度である。

本発明を実施する装置としては、通常のアーク溶解炉やプラズマ溶解炉を使用することができる。しかし、生成した貴金属超微粒子の粒径制御や捕集効率の向上などのためには、本発明者らの発明に係わる特公昭58-054166号公報記載の装置を使用することが好ましい。

その具体例を第1図に示す。同図において、1は密閉容器であり、該容器上部には熱プラズマ発生用トーチ2が設けられ、下部には貴金属溶解台5が配置されている。貴金属超微粒子の製造は、該トーチにより発生した熱プラズマフレーム3により貴金属試料4を加熱する。これにより、貴金属試料は溶解され、同時に溶解貴金属は熱プラズマフレーム中の活性化された窒素により、該貴金属の強制蒸発が生じ貴金属超微粒子が発生する。該溶解貴金属から発生した超微粒子は、該溶解貴金属の周囲に設けられた

-5-

面における窒素原子の再結合と共に、溶解貴金属中への溶解した窒素も全て再結合して二分子状窒素へ変換するため、窒素原子の再結合エネルギーが効率よく溶解貴金属に付与される。その結果、溶解貴金属の強制蒸発現象が誘起され、貴金属の超微粒子化が生ずるものと考えられる。

本発明において超微粒子化される金属は、周期表のⅠb、ⅧaおよびⅧ族に属する貴金属、すなわち、Ag、Au、Re、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptの金属および合金が挙げられる。

本発明における貴金属超微粒子の発生速度は雰囲気窒素濃度の高い程大きい。この点よりすれば窒素ガスのみが好ましい。しかし、発生した超微粒子の二次成長を抑制（粒径制御）したり、熱プラズマの安定維持等の目的で、Ar、He等の不活性ガスや水素ガスで希釈してもよい。なお、超微粒子の水素吸着あるいは吸蔵を極力避けるため、前記窒素あるいは窒素と不活性ガスの混合ガス中への水素の添加量は最大でも10%以下であることが望ましい。

-4-

吸引器6より雰囲気ガスとともに吸引され、冷却器7で冷却された後、捕集器9で捕集される。すなわち、生成した貴金属超微粒子を速やかに冷却・捕集できるような装置であることが好ましい。

#### 発明の効果

本発明の方法によると、直径1μm以下の貴金属超微粒子を有害な副生成物生ずることなく製造できる。また、製造時の雰囲気には主として窒素が使用されるため、極めて安全性も高く、かつその製造装置ならびに製造工程も簡単に操業性も容易である優れた効果を有する。そして得られた貴金属超微粒子は、触媒材料や導電材料として使用することにより、それらの性能を一段と向上させることができる。

#### 実施例

以下の実施例においては、熱プラズマの発生方法としては直流アークプラズマ（正極性、電流4.0 A、電圧30~40 V）を使用し、雰囲気圧力

は1気圧とした。なお、直流アークに変え、プラズマジェットや高周波プラズマなどにより発生させた熱プラズマを使用してもほぼ同様な結果が得られる。

#### 実施例1

貴金属として銀を、雰囲気として30% $N_2$ -70% $Ar$ を使用し、銀超微粒子を製造した。得られた銀超微粒子の最大粒径は約 $0.5\mu m$ で、平均粒径は約 $0.1\mu m$ であった。また、超微粒子の形態は第2図に示すように、球状もしくは球状粒子の連なった状態であった。なお、本実施例における銀超微粒子の発生速度は大略 $6g/h$ であった。

#### 実施例2

貴金属として銀を、雰囲気として100% $N_2$ を使用し、銀超微粒子を製造した。得られた銀超微粒子の最大粒径は約 $0.5\mu m$ で、平均粒径は約 $0.2\mu m$ であった。超微粒子の形態は、実施例1と同様に、球状もしくは球状粒子の連なった状態であった。

-7-

3 : 熱プラズマフレーム

4 : 貴金属試料      5 : 貴金属溶解台

6 : 吸引器      7 : 冷却器

8、8' : 雰囲気ガス導入口

9 : 捕集器      10 : 吸引ポンプ

特許出願人 科学技術庁金属材料技術研究所長

中 川 龍 一

また、銀超微粒子の発生速度は約 $7.5g/h$ であった。

#### 実施例3

貴金属として白金を、雰囲気として100% $N_2$ を使用し、白金超微粒子を製造した。得られた白金超微粒子の最大粒径は約 $0.1\mu m$ であり、平均粒径は約 $0.03\mu m$ であった。第3図に示すように、粒子の形状は主として球形であり、一部には多角形の形状を有する粒子も認められた。なお、本実施例における白金超微粒子の発生速度は約 $10g/h$ であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

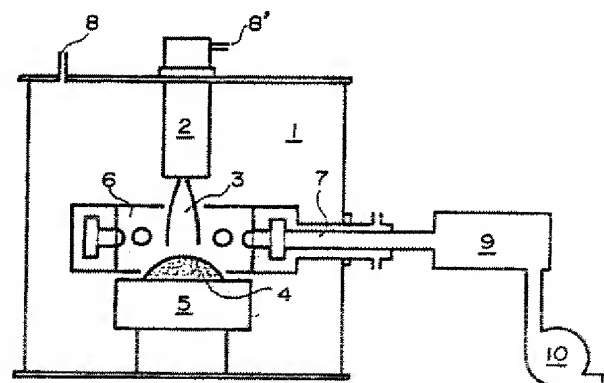
第1図は本発明の方法を実施する装置の1例を示したものである。

第2図は銀超微粒子の透過電子顕微鏡写真。

第3図は白金超微粒子の透過電子顕微鏡写真。

1 : 密閉容器      2 : 熱プラズマ発生用トーチ

-8-



第1図



第 2 図



第 3 図